

Zeit ausgeführt. Ich habe mehrere Glasröhren, in welche Natriumamalgam mit entsprechender Menge Wasser eingeschlossen war, zwei Jahre lang stehen lassen; sie ertrugen den bedeutenden Druck, welcher sich beim Oeffnen zeigte, und war das Quecksilber noch natriumhaltig. Ich schreibe dies, meinen obigen Ausführungen genäss, dem Umstande zu, dass durch die Auflösung in Quecksilber das Wirkungsvermögen des Natriums dem Wärmeverluste entsprechend so herabgestimmt wird, dass es sich durch Druck bewältigen lässt, was mit freiem Natrium gewiss nicht der Fall sein wird.

Auch verschiedene Dichtigkeitszustände eines und desselben Körpers können auf verschiedenen Gehalt an Wärme zurückgeführt werden und lässt sich sodann von demselben Körper in einem solchen veränderten Zustande der Dichtigkeit eine veränderte Intensität der chemischen Wirkung erwarten. Nicht allein von der chemischen Reinheit, sondern auch von der Dichtigkeit hängt z. B. die Leichtigkeit ab, mit welcher Zink Säuren zersetzt, und man kann sich geneigt fühlen zu glauben, dass Verschiedenheiten, wie sie die Versuche Cailletet's und Berthelot's mit diesem Metalle ergaben, nur auf Unterschieden in der Dichtigkeit des angewandten Zinkes beruhen. Versuche, von mir angestellt mit Kalkspathproben von verschiedener Dichtigkeit, welche mit Essigsäure in mit Manometern versehene Glasröhren eingeschlossen wurden, ergaben während ihres ganzen Verlaufes einen constanten bedeutenden Unterschied des Druckes. Nach anderthalb Jahren, zu welcher Zeit die Kohlensäureentwicklung bei Ueberschuss an Materialien längst aufgehört hatte, war der Druck in dem einen Rohre auf 20 Atmosphären, im andern nur auf die Hälfte gestiegen. Ich werde mir erlauben, über diese Versuche seiner Zeit eingehender zu berichten.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium des Athenaeum Illustre.
April 1869 (eingegangen in Berlin am 10. Januar 1870).

9. Ed. Schaer: Nachtrag zu den Beobachtungen über die Guajak-Kupfer-Reaction.

(Vorgetragen vom Verf.)

Wenn auch die Thatsache, dass das Kupfercyanid, das Ferrocyan-kupfer, Ferridcyan-kupfer und Sulfo-cyan-kupfer die Guajakharzlosung (und mit Ausnahme des Ferrocyan-kupfers auch den Jodkaliumkleister) energisch zu bläuen vermögen, es höchst wahrscheinlich macht, dass beim Zusammentreffen auch sehr verdünnter Kupferlösungen mit gelösten Cyanverbindungen und Guajakharz-tinctur die Bläuung dieser letzteren auf der Bildung des einen oder anderen der erwähnten Kupfer-

cyanide beruht, so liess andererseits die Beobachtung, dass nebst den Cyaniden und Sulfocyaniden des Wasserstoffs und der Alkalimetalle auch noch eine Anzahl anderer organischer Cyanverbindungen jene Reaction auf kupfersalzhaltige Guajaktinctur hervorbringen, eine Reihe weiterer Versuche als wünschenswerth erscheinen. Und zwar konnte der Zweck derselben nur der sein, einigen Aufschluss über die Art und Weise zu erlangen, wie sich neben den normalen Cyan- und Sulfo- cyanverbindungen der Alkoholradicale die in neuester Zeit bekannt gewordenen isomeren, besser gesagt metameren Präparate in Betreff der Guajak- Reaction verhalten, denn diese Frage war durch das früher Mitgetheilte nur sehr unvollkommen gelöst worden. Durch die Güte des Hrn. Prof. Hofmann, dem die Wissenschaft hauptsächlich die Entdeckung und nähere Kenntniss dieser interessanten Körper verdankt, wurden mir die betreffenden Beobachtungen ermöglicht, bei denen ich die nachfolgenden vier Gruppen von Cyanverbindungen ins Auge fasste:

I. Die dem Cyankalium und der Blausäure entsprechenden Cyanüre der Alkoholradicale, Cyanmethyl und Cyanaethyl u. s. w., welche nach den neuern Ansichten als wirkliche Homologe des Cyanwasserstoffs und gleich diesem letztern als Nitrile betrachtet werden können.

II. Die isomeren Cyanüre, von den vorstehenden durch andere Eigenschaften, andere Bildungsweise und verschiedene Zersetzung abweichend und nach ihrem Entdecker dadurch unterschieden, dass ihr Alkoholradical nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Stickstoff des Cyans unmittelbar verbunden ist.

III. Die Gruppe der mit den Sulfocyanmetallen übereinstimmenden Sulfocyanüre der Alkoholradicale, worunter u. a. das normale Schwefelcyanaethyl, das dem wahren cyansauen Aethyl (Cyanätholin) entspricht.

IV. Die Reihe der isomeren Verbindungen oder die Senfölreihe, ebenfalls von Gruppe III. durch verschiedene Entstehungs- und Zersetzungsweisen sich abtrennend und durch die unter Ammoniakaufnahme eintretende Bildung des Thiosinuamins und der übrigen sog. Thioharnstoffe charakterisirt.

Aus der ersten Gruppe untersuchte ich Cyanmethyl, Cyanäthy und Cyanamyl (nach anderer Bezeichnung das Acetonitril, Propionitril und Capronitril), über deren bläuende Einwirkung auf kupfersalzhaltig Guajaklösung in der frühern Mittheilung schon berichtet wurde. Ich unterwarf jedoch diese Präparate einer wiederholten Beobachtung nachdem durch Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure allfällig beigemengte isomere Produkte entfernt worden waren, und es bestätigte sich die beschriebene Wirkung auch bei den vollständig reinen Cyanaethern vollkommen.

Als Repräsentant der Reihe II. stand mir für den Augenblick n

eine Substanz, das metamere Toluylycyanür zu Gebote; dasselbe zeigte weder in flüssigem noch in dampfförmigem Zustande irgend eine bläuende Wirkung auf kupferhaltige Guajakinctur oder mit sehr schwacher Kupferoxydlösung befeuchtete Guajakharzstreifen und vermochte auch in Verbindung mit Kupfersalz keine andere der früher erwähnten Ozonreactionen hervorzubringen.

Was die Gruppe III. anbetrifft, so wurden die Prüfungen mit reinem Schwefelcyanaethyl und Schwefelcyanamyl angestellt und es erwiesen sich diese beiden Körper in der Bläuung der Guajak-Kupferlösung als ebenso wirksam wie das der IV. Reihe angehörende Schwefelcyanallyl oder Senföl. Dagegen ist die bläuende Wirkung, besonders der dampfförmig beobachteten Verbindungen merklich geringer als diejenige der Cyanüre aus der Gruppe I. Endlich war es mir möglich, aus der IV. Reihe auch das dem gewöhnlichen Senföle analoge Methylsenföl, Aethylsenföl, Amylsenföl und Phenylsenföl einer Prüfung zu unterwerfen, welche, wie zu erwarten war, eine dem typischen Sulfo-cyanallylvollkommen entsprechende Wirkungsreihe ergaben. Es zeichnet sich dabei das Amylpräparat vor den übrigen durch viel intensivere Wirkung im Dampfzustand aus, während andererseits das Phenylsenföl, dem Allylsenföl in der Guajak-Kupferreaction überhaupt nachstehend, namentlich in Dampfform von ausserordentlich schwacher Wirkung ist.

Aus diesen Versuchen geht unter Anderem die Identität in der Wirkungsweise der normalen Aethyl- und Amylsulfo-cyanüre und ihrer isomeren Modificationen hervor und würde ohne Zweifel, wenn das normale Sulfo-cyanallyl bekannt wäre, auch für die zwei isomeren Senföle zu beobachten sein. Jedenfalls bestätigen die erwähnten Verhältnisse die nahe zwischen den Gruppen III. und IV. bestehende Verwandtschaft, welche überdies durch verschiedene andere Thatsachen schon nahegelegt wird, so besonders durch den Umstand, dass derselbe Weg, auf welchem die normalen Sulfo-cyanüre der Alkoholradicale erhalten werden, auch zur künstlichen Bereitung des Senföles (als Typus der isomeren Gruppe IV.) führt, und sodann auch durch die Erfahrung, dass die den normalen Sulfo-cyanüren der III. Gruppe entsprechende Cyansäure und ihre Verbindungen sich bei Gegenwart von Ammoniak in die verschiedenen Harnstoffe umsetzen, während andererseits die Glieder der Senföltreihe mit derselben Leichtigkeit unter Ammoniakaufnahme in die Reihe der Thioharnstoffe übergehen.

Eigenthümlich und vielleicht unerwartet ist die Thatsache, dass dasjenige Toluylycyanür, welches der Gruppe II. der neuentdeckten isomeren Cyanüre angehört, sich in Betreff der Guajak-Kupferreaction durchaus indifferent verhält. Doch wage ich nicht aus den Eigenschaften dieses einzelnen Körpers einen gültigen Schluss auf das Verhalten der ganzen Gruppe zu ziehen; diese Frage kann nur durch gelegentliche Prüfung der entsprechenden Methyl-, Aethyl- und Amyl-

cyanüre erledigt werden, da den Cyanverbindungen der aromatischen Reihe ganz allgemein eine schwächere Wirkung in unserer Reaction eigen zu sein scheint.

Dagegen dürfte wohl in dem Ergebnisse, dass unter allen untersuchten organischen Cyanverbindungen, die in ihrer Wirkung auf Guajak - Kupferlösung dem Cyanwasserstoff sämmtlich nachstehen, Cyanmethyl und Cyanaethyl, als die ersten Glieder der Gruppe I. sich in der Intensität der Reaction unmittelbar an die Blausäure anschliessen, eine weitere Bekräftigung der Annahme gegeben sein, nach welcher die längere Reihe dieser Verbindungen dieselbe Constitution wie die Blausäure besitzt und daher mit derselben als eine Gruppe von Homologen angesehen werden darf, welche auf Grund ihrer verschiedenen Bildungsarten und Zersetzungen und ihrer Analogie mit gewissen Cyanmetallen ebensowohl als Cyanüre wie als Nitrile bezeichnet werden können.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen sei noch die Bemerkung gestattet, dass zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Blausäure oder löslichen Cyan- und Sulfocyanmetallen die Guajakkupfer-Reaction auch so modificirt werden kann, dass entweder eine kleine Menge Guajaktinctur vorsichtig auf die zu prüfende Flüssigkeit geschichtet oder aber diese letztere mit einigen Tropfen Guajaklösung bis zur starken Opalescenz vermengt wird. Im erstern Falle bildet sich an den Berührungsstellen eine blaue, immer breiter werdende Zone, im zweiten nimmt die weisse Harzausscheidung in wenigen Augenblicken eine hellblaue Farbe an. Für beide Reactionen ist jedoch eine verdünnte und sehr empfindliche Guajaktinctur erforderlich, welche zweckmässig durch Auflösung von 1 Theil frischgepulverten Harzes in 100 Theilen absolut. Alkohols bereitet und in schwarzen Gläsern aufbewahrt wird, in denen sie auch in dieser Verdünnung ihre Empfindlichkeit Jahre lang bewahrt.

Endlich ist auch daran noch zu erinnern, dass in der bläuenden Wirkung auf Guajak zwischen gewöhnlichen Kupferoxydsalzen und den verschiedenen Kupfercyaniden nicht ein absoluter Unterschied, sondern nur eine bedeutende Verschiedenheit der Intensität besteht. Aus diesem Grunde sind bei der Nachweisung minimier Cyanmengen Controlversuche stets geboten, da in diesen Fällen relativ concentrirtere Kupferlösungen (1 Kupfersulfat in 4—5000 Wasser) angewendet werden müssen, die unter Umständen ebenfalls eine, wenn auch schwächere Reaction hervorzurufen vermögen. Dieselbe Vorsicht empfiehlt sich auch bei der Anwendung von Guajakstreifen (schwedisches Filtrirpapier mit der oben erwähnten Guajaktinctur getränkt und getrocknet), die, mit verdünnter Kupferlösung benetzt, sich zur Auffindung gelöster Blausäure, ganz besonders aber zum Nachweis der kleinsten Spuren Blausäuredampfes eignen.